

L1 ANSWER 3 OF 3 WPINDEX COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN  
AN 1976-93167X [50] WPINDEX

TI Stabilization and fixation of ultrafine particulate metal - dispersed in  
solvent contg. organic and or high mol. cpd. and phosphine gp.

PA (SAGA) SAGAMI CHEM RES CENTRE

CYC 1

PI JP 51122655 A 19761026 (197650) \*

JP 57057521 B 19821204 (198301)

<--

PRAI JP 1975-34540 19750324

IC B01J031-24; B01J033-00; B22F001-00; B22F009-00; C23C013-00; H01F001-06

AB JP 51122655 A UPAB: 19930901

Stabilization and fixation of an ultrafine particulate metal in that, a  
soln. having an ultrafine particulate metal dispersed in solvent thereof  
is added with an organic cpd. and/or high mol. cpd. including phosphine  
gp. The ultrafine particulate metal which has been pted. in the  
correcting solvent by fusion bond or crystal growth as in the prior art  
can be collected apparently in perfectly coloured state of soln. and no  
pptn. is displayed even when the particulate is left more than one week.  
The phosphine gp. has strong affinity to metal and prevents agglomeration  
of the particulate metal. Used with magnetic material, superconductive  
material, absorption body of light and electromagnetic waves,  
semiconductive material, reaction agent to chemicals, adsorption body of  
gaseous molecule of such as hydrogen, various kinds of catalyst and  
others.

FA AB

MC CPI: J04-A; L03-A01C; L03-B02; L03-D01; M22-H



特 許 願

昭和 50 年 3 月 24 日

特許庁長官 齊藤 英雄



1. 発明の名称

チオピリウキンゾク アンティカオヨ コテイホカウ  
超微粒子金属の安定化及び固定方法

2. 発明者

フリカ ナ カガケンヤマトシチウウリンカン  
住 所 神奈川県大和市中央林間 5-16-4  
フリカ 名 イチ カワ マサル  
氏 市 川 勝

3. 特許出願人

郵便番号 100

住 所 東京都千代田区丸の内 1-4-5  
名 称 財団法人 相模中央化学研究所  
代表者 ウエムラコウゴロウ (連絡先 0427-42-4791)  
氏 植村 甲午郎 (内線 341)

4. 添付書類の目録

- (1) 明細書 1 通  
(2) 願書副本 1 通



50 034540

方式 ①  
審査

明 細 書

1. 発明の名称

超微粒子金属の安定化及び固定方法

2. 特許請求の範囲

溶媒中超微粒子金属を含む分散溶液にホスフィン基を有する有機化合物及び／又は高分子化合物を添加することを特徴とする、超微粒子金属の安定化及び固定方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は超微粒子金属の安定化及び固定方法に関するものである。更に詳しくは本発明は溶媒中超微粒子金属を含む分散溶液にホスフィン基を有する有機化合物及び／又は高分子化合物を添加することを特徴とする、超微粒子金属分散溶液の安定化及び固定方法に関するものである。超微粒子金属は磁性材料、超電導材料、光及び電磁波の吸収体、半導体材料など固体物性材料において種々の

① 日本国特許庁

# 公開特許公報

① 特開昭 51-122655

④ 公開日 昭51. (1976) 10. 26

② 特願昭 50-34540

② 出願日 昭50. (1975) 3. 24

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号

669439  
730357

⑤ 日本分類

12 C24  
62 B5

⑤ Int. Cl<sup>2</sup>

B22F 1/00  
B22F 9/00  
H01F 1/06

優れた性質を持つことが知られている。更に超微粒子金属は各種の化学試剤と容易に反応し、直接的に金属化合物を生成し、又水素などのガス分子の吸着体としても活性である。更に超微粒子金属を担持する触媒の応用は極めて利用価値が大である。

従来、金属粒子の製造法としては機械的粉碎による粉末金属（粒径約 2 μ）、還元など化学的処理による金属粒子、電解コロイド法による金属コロイドの製造方法（約 1 μ）が知られており、更に粒径の小さい金属粒子を製造する方法としてガス蒸発又は真空蒸発法も提案されている（粒径約 10 Å〜数 μ）。この蒸発法は目的とする物質の蒸気がガス雰囲気中あるいは容器中の捕集板上で凝縮して超微粒子を形成するものである。この方法においては捕集に際して捕集板上に附着した超微粒子をブラシ等でかき落とす操作が含まれている。しかしこの従来法においては粒子間の結合に

よる微粒子の生長が生起するため目的とする微粒子の平均粒径は約 $10\text{\AA}$ ~数 $\mu$ の結晶である。又、この方法においては生成金属粒子の回収率がかならずしも良好でなく、操作上大気にあふれることなく金属粒子を捕集することには複雑な過程を必要とする。又、従来のシリカ、アルミナ、活性炭などの適当な担体上の微粒子状金属担持触媒の製造方法としては、各金属塩を溶解した金属イオンから成る溶液を担体に添加し、その後熱処理などの処理により製造する方法が一般的である。しかしこの方法においては金属粒子の粒径が数 $\mu$ という巨大なものであり粒径分布の調節は著しく困難である。又担持金属イオンの担体に対する希釈率が高くなると担持金属イオンは容易には還元金属化することができ得なくなるため、触媒化学等において興味ある特性が期待できる超微粒子金属を大量にしかも均一性を保って製造することは困難であった。又、本発明者らはすでに蒸発により形成

## - 3 -

微粒子捕集の過程でホスフィン基を含む有機化合物及び／又は高分子化合物を適当量添加することにより、今まで融合や結晶成長により捕集溶液中に沈殿分離した微粒子金属を完全なみかけ上着色溶液状態で捕集することが出来、ほぼ一週間以上放置によっても沈殿を生ぜず、とりわけ触媒製造の際に多大な便宜を得ることを見出したものである。金属の超微粒子の蒸発による形成法はすでに公知であり、例えば電気抵抗炉で金属を溶解せしめ、真空又はアルゴン、ヘリウム、窒素、キセノンの如き不活性ガス或いは水素、炭化水素、有機化合物等の反応性ガス中で蒸発させるものである。このようにして形成される金属の蒸発物は $10\text{\AA}$ ~数 $\mu$ と超微粒子状である。超微粒子金属分散液の形成は例えば上記の如くして形成される超微粒子を超微粒子間で粒子生長を生起する前に冷却により固化した液体又は気体に附着させるものである。この際用いる液体又は気体としては目的と

## - 5 -

される金属の超微粒子(約 $10\text{\AA}$ ~数 $\mu$ の粒径を有する微粒子)を冷却により固化した気体又は液体に附着せしめ分散状態で捕集せしめることにより超微粒子を効率よく微粒子表面を汚染することなく回収濃縮する方法を見出していた。しかるにこの回収方法によると捕集された微粒子は、電子顕微鏡写真撮影により確認すると粒子群が完全には分散せずブドー房状に密集している場合が多く、しばしば長時間放置により結晶生長、房状構造の増大を招き、微粒子は最終的には沈殿体となることがわかった。この傾向はAg, Ni, Sb, Bi...など溶融点の比較的低い金属の微粒子の捕集の際には重大な問題となり捕集された微粒子を安定にかつ高度に分散せしめることの必要性が認められた。超微粒子の応用分野において固体物性材料や触媒製造の為に提供されるものとしてはこの点解決方法が特に望まれる所である。そこで本発明者らはこの欠陥を解決すべく鋭意努力した結果、超

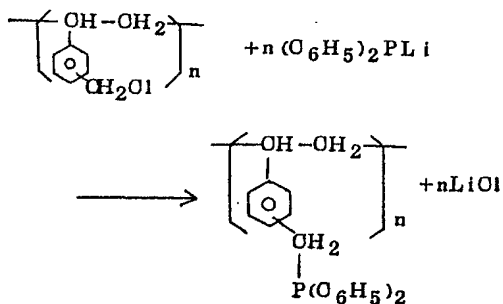
## - 4 -

する超微粒子物によっても異なるが、エーテル、環状エーテル、アセトン、アルコール等の液体又はアルゴン、キセノン等の気体を例示することができる。液体又は気体の固化は蒸発帯域の適当な位置、例えば器壁に形成しても良く、超微粒子を附着せし固化体はその場で融解させるか又は融解帯域等に運び融解させることにより、超微粒子金属分散液を形成できる。

本発明の方法は例えば上記の如く形成される超微粒子金属分散液に直接ホスフィン基を有する有機化合物及び／又は高分子化合物を添加することを必須要件とするものである。本発明で用いるホスフィン基を有する有機化合物としては、トリフェニルホスフィンに代表されるフェニル置換体のホスフィン、トリエチルホスフィンに代表されるアルキル置換ホスフィン、ビス(ジフェニルホスフィン)プタンに代表される多官能性ホスフィン( $(X_2P_2)(CH_2)_n$ 、 $XPX_2$ )など少なくとも一種類以上のホスフィン基を有する有機化合物を例示することができる。又、

## - 6 -

ホスフィン基を有する高分子樹脂としては、既知の方法 (J. Org. Chem., 27, 619 (1962)) により合成されたポリスチレン下で提供され (クロロメチル化されているスチレンとジビニルベンゼンの大網目共重合体である)、次の如くジフェニルホスフィンリチウムと反応し形成される樹脂を挙げることができる。

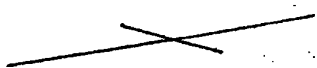


更にホスフィン基を有する高分子樹脂としてはこの外にアルキルホスフィン ( $\text{R}_2\text{P}:\text{R}=\text{O}_n\text{H}_m$ ,  $n=1\sim 7, m=1\sim 15$ )、フェニルアルキルホスフィン ( $\text{RPhP}$ )、置換フェニルホスフィン ( $(\text{PhX})_2\text{P}$ )

- 7 -

影、図折写真等の測定結果によると超微粒子は金属としての性質を保持しており、各微粒子は完全に孤立分散して存在することがわかった。この要因としては金属と親和性の強いホスフィン基を有する有機化合物又は高分子化合物が金属表面に強く作用し、粒子間の集結を阻害している為と考えられる。ホスフィン基を有する有機物を含んだ液体中に分散体として捕集された金属微粒子は直接他の化学試薬と反応せしめて種々の有機金属化合物を合成してもよく、又、シリカ、アルミナ、ゼオライト、活性炭などの担体上に分散析出担持することにより超微粒子金属担持触媒とすることもできる。又比較的低い温度で使用した溶媒を蒸発せしめ、目的とする超微粒子体を形成することもできる。

次に本発明の実施態様について説明する。



- 8 -

特開 昭51-122655(3)

等が塩化メチレン化したポリスチレンに結合した場合、あるいは塩化フェニルポリエチレンに結合した場合、ポリプロピレン、ポリエチレン等にこれらホスフィン基を含有する場合いずれをも含むものである。一般的に使用されるクロロメチレート樹脂 ( $5.7\sim (m \text{ eq}) \text{ Cl/g}$ ) の置換基含有濃度のものが好ましいが、置換基含有量は範囲に制約はもたず、液中の超微粒子を効率よく固定捕集する。これら高分子化合物は例えば球形、ビーズ状等で調製される。従って固定体は液分中より容易に回収され、包含金属微粒子の過大損失がされる。

本発明により固定され、超微粒子金属は、ホスフィン基による配位子安定化で分散、保持されており超微粒子濃度とホスフィン基個数を選択することにより適当な距離をおいた超微粒子金属の分散固定状態を実現しうる。

本発明により安定化した分散液は電子顕微鏡撮

- 8 -

#### 実施例 1

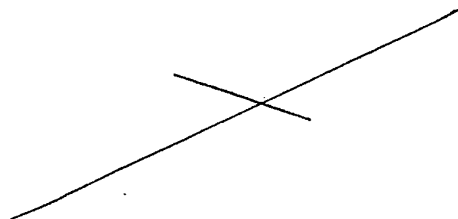
アルミナコートしたタングステン製ルツボ、不活性溶媒及び微粒子径調節のための不活性ガス導入、真空排気口及び最下部に回収ピンを装備した逆ベルジャー型の超微粒子金属製造容器において容器内を真空状態 ( $10^{-3} \text{ Torr}$ ) にした後テトラヒドロフランを導入し逆ベルジャー内にテトラヒドロフランを氷結し、<sup>薄</sup>薄膜を形成する。次に不活性ガス導入によりヘリウムを導入し器内圧を  $0.1 \text{ Torr}$  にした後アルミナコートしたタングステン製ルツボ内のニッケルをガス蒸発させる。ガス蒸発した微粒子ニッケルは器壁上の不活性溶媒<sup>薄</sup>薄膜上に附着する。器壁面を室温にすることにより超微粒子ニッケル分散溶液は壁面を流下する。あらかじめ回収ピン内にトリフェニルホスフィン  $0.25 \text{ g}$  を封入しておき、回収ピン内に流下して来た超微粒子ニッケル分散溶液と接触させた。得られた超微粒子ニッケル分散溶液は青黒色を呈して

-10-

いた。このものの粒子径は電子顕微鏡測定より  $30\text{\AA}$  であった。回収ビン容器より分離して保存したが6日後着色は消失せず沈澱を生成することもなかった。又、回収ビン内にビス(ジフェニルホスフィン)ブタンを封入し同様に接触した結果も安定に存在することが確かめられた。ホスフィンの存在しない場合は20分後に黒色沈澱を生成する。

各種の金属について行なった実験結果を表1に示した。表1の超微粒子金属粒径の測定は電子顕微鏡によるものである。粒径分布は極めて鋭く、良好な結果を与えた。

尚、蒸発金属の回収率はほぼ100%であった。



-1 1-

#### 実施例 2

アルミナコートしたタングステン製ルツボ内に銀粉末、不活性溶媒としてジエチルエーテル及び不活性ガスとしてヘリウム(0.01 Torr)を用いた以外は実施例1と同様の操作により超微粒子金属分散溶液を製造し、回収ビン内においてトリシクロヘキシルホスフィン0.1gと接触させた。得られた溶液は黒青色を呈していた。電子顕微鏡より粒子径は  $40\text{\AA}$  であった。3日後も着色に<sup>に</sup>変化はなく、沈澱も生ぜず更に電子顕微鏡測定した結果も  $40\text{\AA}$  域に多数存在していることが確かめられた。不存在の場合は2時間後に沈澱となりしだいに銀白色化し、2日後銀白色沈澱になった。又、ヘリウム圧を0.1 Torrに調節した以外は同様に操作して得られた超微粒子銀は  $60\text{\AA}$  域に多く分布していることが確かめられ、3日間保存後に測定しても同様の結果を得ることが出来た。ホスフィンを入れない場合は前と同様銀結晶の進行とともに

表 1

ビス(ジフェニルホスフィン)ブタン0.2g存在下

金属粉末	蒸発温度	状態、形態 微粒子分散溶液	平均粒子径
銀 金99.99% 200メッシュ	960~1000°C	青黒色分散溶液	$60\text{\AA}$
銅99.99% 200メッシュ	1080~1100°C	黄褐色分散溶液	$30\text{\AA}$
金99.9% 100メッシュ	1100~1300°C	赤色溶液	$60\text{\AA}$
金 金線	1300°C	赤紫分散溶液	$50\text{\AA}$
アルミニウム 99.99% 400メッシュ	750°C~1000°C	焦げ茶色分散溶液	$20\text{\AA}$
白金線 <sup>*</sup> φ 0.1 <sup>mm</sup>	1800°C	黄褐色溶液	$25\text{\AA}$

※白金の場合はアルミナコートをしずしたタングステンコイルのみの電気炉で行なった。

-1 2-

銀白色沈澱になった。

#### 実施例 3

実施例1で得られた超微粒子ニッケル分散溶液を回収ビンより大気に触れることなしにシリカ又はアルミナ担体に添加し攪拌しながら溶媒を留去し超微粒子ニッケル担持触媒を製造した。この触媒はエチレンの水添活性を有していた。

#### 実施例 4

実施例1と同様にして得られた超微粒子パラジウム分散溶液(茶褐色)をあらかじめ回収ビン内に封入しておいたジフェニルホスフィン1gで置換したメチレン化ポリスチレン樹脂(3.4meq/g)2gに添加し充分攪拌した。1時間後茶黒色を呈していた溶液は消失し透明になった。樹脂は茶黒色に<sup>捕集</sup>変じ、微粒子の固定<sup>捕集</sup>がされることがわかった。各種の金属微粒子の製造条件、形態、

色、固定状態、粒子径の平均値に関し、表2に示す。

表 2

(ジフェニルホスフィン置換メチレン化ポリスチレン担持微粒子金属)

金属粉末	蒸発温度	微粒子固定状態	平均微粒子径
白金線 $\phi 0.1^{mm} \times 1^m$	1800°C	完全固定 (黄褐色着色)	40 Å
ニッケル 99.9% 300メッシュ	1500°C	完全固定 (青黒色着色)	25 Å
銅 99.99% 200メッシュ	1300°C	完全固定 (黄色着色)	30 Å
金線 99.9% $\phi 0.1 \sim 0.2^{mm}$	1300°C	良好固定 (赤色着色)	50 Å
銀 99.99% 200メッシュ	1100°C	良好固定(黄褐色着色) 充分固定されると (灰黄色)	30 Å

-15-

## 実施例 5

実施例1と同様の操作により超微粒子黄茶色白金分散溶液を製造し、回収ビン内においてジエチルホスフィン置換ポリスチレン(I)に添加した。同様にジフェニルホスフィン置換ポリスチレン(II)について試みた。両者の固定させた結果について表3に示した。

前述した(I)及(II)の製造方法

## (I)の製造方法

テトラヒドロフラン20mlにジエチルホスフィン23.6mmolを溶解した後、ブチリチウム23.6mmolを含むヘキサン溶液を添加し攪拌しながら室温で反応させ、定量的にジエチルホスフィンリチウムを合成した。ジエチルホスフィンを含む混合生成溶液にクロロメチレン化ポリスチレン5gを加え充分懸濁し、反応させた後、アルコール洗浄、真空乾燥してジエチルホスフィン置換ポリスチレン5.4gを得た。

-17-

-16-

## (II)の製造方法

乾燥したテトラヒドロフラン30mlにジフェニルホスフィンクロライド30mmoleを溶解し、金属リチウムを0.5g添加し、5時間室温で攪拌し赤色のジフェニルホスフィンリチウム溶液を得た。この溶液に塩化ポリスチレン(3me g/g)を3g添加し懸濁させ2時間反応させた。溶媒留去後、エタノール及びテトラヒドロフランで洗浄し、真空乾燥してジフェニルホスフィン置換ポリスチレン5.4gを得た。

-18-

表 3

金属試料	蒸発温度	固定用置換 ポリマー固定状態	平均 微粒子径
白金線 φ 0.1 <sup>mm</sup>	1800°C	ジエチルホスフィン 置換ポリスチレン(I) 2.0 gr:完全固定	30 Å
白金線 φ 0.1 <sup>mm</sup>	1800°C	ジフェニルホスフィ ン置換ポリスチレン(II) 2.0 gr:完全固定	35 Å

ヘリウム圧 0.01 Torr

THF溶媒

## 実施例 6

実施例4で調製されたジフェニルホスフィンメ  
チレン化ポリスチレンに固定された超微粒子ニッ  
ケル(A)、パラジウム(B)及び白金(C)についてエチレ  
ンの水添反応活性を試みた結果、表4の通りであ  
った。本反応を行なうにあたっては反応容積100cc  
を有するガラス製容器を用いた。

-19-

## 手続補正書(自発)

昭和51年6月21日

特許庁長官 片山石郎 殿

## 1. 事件の表示

昭和50年特許願第34540号

## 2. 発明の名称

超微粒子金属の安定化及び固定化方法

## 3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内1丁目4番5号

名称 財団法人 相模中央化学研究所

代表者 植村 甲午郎 (連絡先 0427-42-4791  
内線 341)

## 4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄



表 4

触媒	導入圧力 Torr	反応温 度(°C)	反応時 間(hr)	エタン 転化率(%)
(A) g Ni10mg含有	O <sub>2</sub> H <sub>4</sub> : 100 H <sub>2</sub> : 100	25	1	89
(B) g Pd10mg含有	O <sub>2</sub> H <sub>4</sub> : 100 H <sub>2</sub> : 100	25	1	92
(C) 3mg	O <sub>2</sub> H <sub>4</sub> : 100 H <sub>2</sub> : 100	25	0.5	98

特許出願人

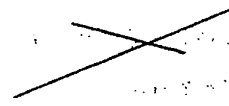
財団法人 相模中央化学研究所



-20-

## 5. 補正の内容

- (1) 本願明細書第3頁11~12行の「が数μ...  
...著しく」を「は数がμであり粒径分布を調  
節することは」に訂正する。
- (2) 同第4頁9行及び第5頁16行の「生長」を  
「成長」に訂正する。
- (3) 同第6頁17行の「PX<sub>2</sub>」の次に「、Xはア  
リール基あるいはアルキル基」を挿入する。
- (4) 同第8頁6~7行の「(5.7~.....)....  
濃度」を「のクロロメチル基含有量は5.7~1.4  
(m eq mole)/g」に訂正、11行の「がさ  
れ」を「がさけ」に訂正、13行の「され、」  
を「された」に訂正し、16行の「粒金」を「  
粒子金」に訂正する。
- (5) 同第20頁表4の触媒の項の



触 媒	を	触 媒	に訂
(A)		(A)	
g		2.0g	
Ni 10mg含有		Ni 10mg含有	
(B)		(B)	
g		2.0g	
Pd 10mg含有		Pd 10mg含有	
(C)		(C)	
3 mg		2.0 g	
		Pt 3mg含有	

正する。

以 上



L1 ANSWER 2 OF 3 WPINDEX COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN  
AN 1977-04906Y [03] WPINDEX

TI Ultrafine granular metal dispersion stabilisation - by addn., of a mono or  
polyvalent amino cpd..

DC A97 E14 M22 P53 V02 X12 X24

PA (SAGA) SAGAMI CHEM RES CEN

CYC 1

PI JP 51140860 A 19761203 (197703) \*

<--

JP 58014481 B 19830319 (198315)

PRAI JP 1975-64174 19750530

IC B01F017-16; B01J023-74; B22F001-00; H01F001-06

AB JP 51140860 A UPAB: 19930901

An ultrafine granular metal dispersion is fixed and stabilised by addn. of  
a mono or dispersion soln. contg. ultrafine granular or polyvalent amino  
gp. Typically, alkyl -phenyl subst. amino derivs., polyvalent amino  
derivs. such as polyethylene diamine, etc., amino resin, amino-modified  
polyethylene, polystyrene, and synthetic carrier having polyamino acid,  
polyvalent amino gp. introduced on surface of silica, etc. may be used.

Superfine metal particles are maintained dispersed by coordination  
stability due to the amino group. Pptn. does not occur even if it stands  
for more than a week. Furthermore, from this dispersion soln., it is  
possible to concentrate and separate the superfine metal particles by  
means of running oil, etc.

FS CPI EPI GMPI

FA AB

MC CPI: A12-W12D; E10-B01A; E10-B01B; E10-B04A; E10-B04B; M22-H



（2,000円）



特 許 願 (イ)

昭和 50 年 5 月 30 日

特許庁長官 齊 藤 英 雄 殿

1. 発明の名称

チヨウビ リュウキンゾク アンテイカオヨ コテイホウホウ  
超微粒子金属の安定化及び固定方法

2. 発 明 者

フリガナ カナ ガワケン ヤマトシチュウオウリンカン  
住 所 神奈川県大和市中中央林間5-16-4

フリガナ イチ カワ マサル  
氏 名 市 川 勝

3. 特許出願人

郵便番号 100

住 所 東京都千代田区丸の内1丁目4番地55号

名 称 財団法人 相模中央化学研究所  
代表者 植村 甲午郎 (連絡先 0427-42-4791, 内線 341)

4. 添付書類の目録

(1) 明 細 書 1 通

(2) 願 書 願 本 1 通



明 細 書

1. 発明の名称

超微粒子金属の安定化及び固定方法

2. 特許請求の範囲

溶媒中超微粒子金属を含む分散溶液に一個ある

いは多価アミノ基を有する化合物を添加するこ

とを特徴とする超微粒子金属の安定化及び固定

方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は超微粒子金属の安定化及び固定方法に

関するものである。更に詳しくは本発明は溶媒

中超微粒子金属を含む分散溶液に一個あるいは

多価アミノ基を有する有機化合物を添加するこ

とを特徴とする。超微粒子金属分散溶液の安定

化及び固定方法に関するものである。超微粒子

金属は磁性材料、超電導材料、光及び電磁波の

吸収体、光応答体、半導体材料など固定物性材

料において種々の優れた性質をもつことが知ら

れている。〔八谷・上田・応用物理・42・

1067 (1973) 参照〕更に超微粒子金属は各

種の化学試剤と容易に反応し、直接的に金属化

合物を生成し、又水素などのガス分子の吸着、

吸蔵体としても期待される。更に超微粒子金属を

含む触媒の応用は極めて利用価値が大である。

超微粒子金属は粒径範囲数 $\text{\AA}$ 〜数100 $\text{\AA}$ 特に数

10 $\text{\AA}$ 〜数100 $\text{\AA}$ の粒径を有する金属粒子であり、極

限粒径においては金属クラスターと総称せられ

るものである。超微粒子金属の製造方法として

は、すでに金属ガス蒸発法が提案されており、

本発明者らによりすでに超微粒子金属を分散溶

液体として捕集する方法が提案されている。(

特願昭50-33533号参照)この蒸発法は目的

とする物質の蒸気が、ガス雰囲気中あるいは容

器中の捕集極上で凝縮して超微粒子を形成する

ものである。蒸発により形成される金属の超微

⑬ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51-140860

⑬公開日 昭51.(1976)12.4

⑪特願昭 50-64176

⑫出願日 昭50.(1975)5.30

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

6694 JP  
7208 7

⑫日本分類

12 C14  
62 Bf

⑫ Int. Cl<sup>2</sup>

B22F 1/00  
H01F 1/06

粒子(数Å~数100Åの粒径を有する微粒子)を冷却により固化した気体又は液体に附着せしめ分散状態で捕集せしめる方法〔特願昭50-33533号参照〕、シリコートオイル等蒸気圧の極度に低い媒体を用い、器壁上を流下せしめ、オイル上に附着せしめた超微粒子を分散溶液状態で捕集する、いわゆるランニングオイル法〔S. Yatsuya, K. Mihama, R. Uyeda, Japan, J. Appl. Phys., 13, 749 (1974)〕等の方法により、超微粒子金属は効率よく均一性を保ってしかも大量に製造捕集されることは公知である。しかるにこれらの従来の回収法によると捕集された微粒子は電子顕微鏡写真撮影により確認すると、粒子群は完全には分散せず、ブドー房状、島状に密集している場合が多く、しばしば長時間放置により結晶生長、房状構造の増大を招き、微粒子は最終的には沈凝体となることがわかった。この傾向は、Ag, Sb, Bi,

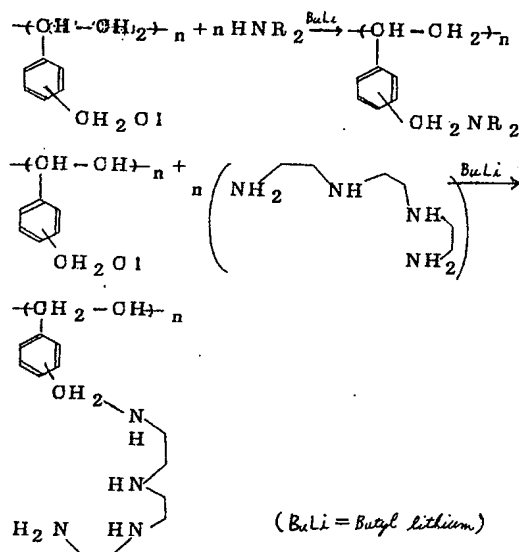
などの溶融点の比較的低い金属の微粒子やそれ

自体強磁性を有する金属微粒子、例えばNi, Co, Feなどの捕集の際には重大な問題となり捕集された超微粒子を安定にかつ高度に分散せしめることの必要性が認められた。超微粒子の応用分野において磁性材料又は半導体材料や<sup>触媒</sup>製造<sup>見</sup>の際には提供されるものとしてこの点の解決が<sup>見</sup>望まれる所である。

そこで本発明者は、この欠陥を解決すべく鋭意努力した結果、超微粒子金属の捕集の過程で一価あるいは多価アミノ基を含む有機化合物を適量添加することにより、今まで集結や結晶生長により捕集溶媒中に沈凝分離しやすい微粒子金属を完全なみかけ上着色分散溶液状態で捕集することが出来、ほぼ一週間以上の放置によっても沈凝を生ぜず、とりわけ、物性材料及び<sup>見</sup>触媒の調整に際し多大な更宜を得ること<sup>見</sup>思ひ出したものである。特にアミノ基を有する高分子

化合物を用いる場合には溶媒中に分散した超微粒子金属を有効に捕集固定することが出来、ランニングオイル法を含む各種の捕集法により得られた超微粒子金属を分散溶液より濃縮、分離固定することができる。これらの新規方法は超微粒子金属の応用における技術的困難点の一つを解決したものである。本発明の方法は例えば上記のごとくして形成される超微粒子金属分散溶液に直接アミノ基を有する化合物を添加することを必須要件とするものである。本発明で用いられるアミノ基を有する有機化合物としてはアルキルフェニル置換アミノ誘導体( $R_2NH$ ,  $RNH_2$ ,  $R_3N$ ,  $R$ =脂肪族基、芳香族基)を分子中に少なくとも1個以上官能基として含む有機化合物であり、アミノ基を有する高分子化合物としてはポリエチレンジアミン化合物に代表される多価アミノ誘導体( $X_2N-(OH_2)_n-NX_2$ ,  $[X_2N-(OH_2)_m-N]_p$ ,  $X=H$ 及びアルキル基、

フェニル基、 $n, m, p=1\sim10$ )を例示することができる。更に既知の方法で合成されるアミノポリマー樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンやポリスチレンから下式の如くリチウムアルキル化合物の存在下アミノ化合物と反応して形成される樹脂を挙げることができる。



更に多価アミノ基高分子としては、いわゆるアミノ酸部分を有するポリアミノ酸、蛋白（絹、フィブリン、コラーゲンなど繊維素蛋白を含む）を構成要素として含むものでもよく、天然のアミノ基含有素材が一般的に応用が可能である。更に多価アミノ基をシリカ、アルミナ、セルロースなどの表面上にアミノ基処理をほとんどして表面アミノ基を有する合成担体も又目的に適する有効な捕集、固定体である。一般的に用いられるアミノ基含有高分子におけるアミノ基含有量は範囲に制約をもたず、液中の超微粒子金属を効率よく固定捕集する。これらの高分子化合物は例えばビーズ状等で調製される。従って固定体は液分中より容易に分離回収され包含金属微粒子の過大損失が避けられる。

本発明により固定された超微粒子金属は、アミノ基による配位安定化で分散保持されており、超微粒子濃度とアミノ基個数を選択することに

より適当な距離をおいた超微粒子金属の分散固定状態を実現しうる。

本発明による安定化した分散液及び固定超微粒子金属電子顕微鏡撮影及び電子回折写真の測定結果によると超微粒子は金属としての性質を保持しており各微粒子はほぼ完全に孤立分散して存在することがわかった。この要因としては金属と親和性の強いアミノ基を有する有機化合物又は高分子化合物が金属微粒子表面に強く作用し粒子間の集結を阻害すべく働いている為と考えられる。又、アミノ基が規則的な間隔をもって含有される高分子体、例えばポリアミノ酸、繊維状蛋白においてはそのアミノ基配列の規則性に応じて金属超微粒子が固定されており、特異な構造を有する触媒ないし物性材料として応用に供せられることが予想される。

次に本発明の実施態様について説明する。

#### 実施例1

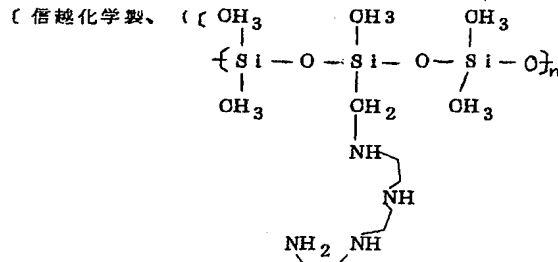
アルミナコートしたタングステン製ルツボ（口径25mm、高さ25mm、タングステン線径0.6mm）不活性溶媒及び微粒子径調節のための不活性ガス導入口、真空排気口及び最下部に回収ビンを装備した逆ベルジャー型の微粒子金属製造容器（パイレックス製直径250mm、高さ350mm）において容器内を真空状態（ $10^{-3}$  torr）にした後、テトラヒドロフランを導入し、逆ベルジャー内にテトラヒドロフラン15mlを氷結し、テトラヒドロフラン固体膜を形成する。次に不活性ガス導入によりヘリウムを導入し、器内圧を0.1 torr にした後、アルミナコートしたタングステン製ルツボ内のパラジウム（0.5g）をガス蒸発させる。1600°C附近のルツボ内温度をパイロメーターで観測し、その温度内で10分間パラジウムガス蒸発を作動した。ガス蒸発した微粒子パラジウムは器壁上の不活性溶媒薄膜上に氷結附着する。器壁面を室温に

することにより超微粒子パラジウム分散溶液は壁面を流下する。あらかじめ回収ビン内にトリエチレントラアミン（0.5g）を封入しておき回収ビン内に流下して来た超微粒子パラジウム分散溶液とを接触させた。得られた超微粒子パラジウム分散溶液は暗褐色を呈していた。このものの粒子径は電子顕微鏡測定により50Åであり、粒径分布はきわめて均一で鋭いものであった。回収ビンを容器より空気に接することなしに封管分離して保存したが6日後着色は消失せず沈澱を生成することもしなかった。微粒子パラジウム分散溶液は安定でより進んだ化学変化はみかけ上引き起こされていない。又、回収ビン内にトリエチルテトラアミンの代りにトリエチルアミン（0.5g）を封入し、同様に接触した結果も微粒子パラジウムは安定に存在することが確かめられた。これらアルキルアミンの存在しない場合は1時間<sup>程</sup>で分散パラジウム粒子は黒色沈澱を生成する。

各種の金属で同様の操作の下で行った実験結果を表1に示した。表1の超微粒子金属粒径の測定は電子顕微鏡によるものである。粒径分布はいずれの場合も極めて鋭く、良好な結果を与えた。尚、蒸発金属の回収率はほぼ100%であった。

#### 実施例2

アルミナコートしたタングステン製ルツボ内にニッケル粉末不活性溶媒としてジエチルエーテル及び不活性ガスとしてヘリウム(0.01torr)を用いた以外は実施例1と同様の操作により超微粒子ニッケル分散溶液を製造し、回収ビン内において、アミノ化変性シリコンオイル(5ml)



間後に変化率12%でエタンが生成していた。

#### 実施例4

実施例1と同様にして得られた超微粒子パラジウム分散溶液(茶褐色)をあらかじめ回収ビン内に封入しておいたコラーゲン(0.5g)あるいは絹フィブロイン(0.5g)に添加し充分攪拌した。1時間後茶褐色を呈していた溶液は消失し透明になった。コラーゲンあるいは絹フィブロインは茶黒色化し、微粒子パラジウムの固定捕集がされることがわかった。各種の金属微粒子の製造条件、形態、固定状態、粒子径の平均値に関し、表2に示す。

(分子量=16000)

と接触させた。

得られた溶液は黒青色を呈していた。

電子顕微鏡より粒子径は40Åであった。3日後も着色に変化はなく、沈殿も生ぜず更に電子顕微鏡測定した結果も粒径は40Å域に均一分布していた。

アミノ化変性シリコンオイルを存在しない場合は2時間後に黒色沈殿し、次第に粒径は増大した。

#### 実施例3

実施例2で得られた超微粒子ニッケル分散溶液を回収ビンに大気に触れることなしにシリカ(表面積400 $\text{m}^2/\text{g}$ )、又は $\gamma$ -アルミナ(表面積200 $\text{m}^2/\text{g}$ )担体に添加し、攪拌しながら溶媒を除去して超微粒子ニッケル担持触媒を製造した。この触媒はエチレンの水添活性を有していた。1気圧エチレンと水素の混合ガスを0.010gニッケル微粒子担持シリカ触媒上に導入したところ、25℃2時

表 2

コラーゲン担持微粒子金属

金属試料	蒸発温度 (°C)	微粒子固定状態	平均微粒子径 (Å)
白金線* φ0.1mm×1m	1800	黄褐色 完全固定	30
銅 99.99% 200メッシュ	1300	赤褐色 完全固定	50
銀 99.99%	1100	良好固定 (灰黄色)	60

絹フィブロイン担持微粒子金属

金属試料	蒸発温度 (°C)	微粒子固定状態	平均微粒子径 (Å)
白金線* φ0.1mm×1m	1800	完全固定 (黄褐色)	30
パラジウム 99.99% 200メッシュ	1620	完全固定 (茶色)	50

\*白金線をはだかにしたタングステンコイルに巻きつけ電気抵抗加熱を行なった。

表 3

## 実施例 5

実施例 1 と同様の操作により超微粒子ニッケル分散溶液を製造し回収ビン内においてグリシグリシルグリシン置換ポリスチレン(I)に添加した。同様にジエチルアミン置換ポリスチレン(II)について試みたところ(I)、(II)のポリマーとも良好にニッケル微粒子を固定捕集する能力があることがわかった。固定微粒子ニッケル径は約  $35\text{\AA}$  であった。

## 実施例 6

実施例 4 で調製されたコラーゲンあるいは絹フィブロインに固定された超微粒子パラジウムあるいは白金を用いて水添反応を試みた結果を表 3 に示す。

本反応を行うにあたっては反応容積 100 cc を有するガラス製容器を用いた。

触 媒	導入圧 (torr)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	生成物 反応率(%)
コラーゲン 0.5g	$\text{O}_2\text{H}_4$ 100	25	1	エタン 40
Pd 10mg	$\text{H}_2$ 100			
絹フィブロイン 0.5g	$\text{O}_2\text{H}_4$ 100	40	0.5	エタン 20
Pd 10mg	$\text{H}_2$ 100			
コラーゲン 0.5g	$\text{O}_2\text{H}_4$ 100	25	1	エタン 60
白金 5mg	$\text{H}_2$ 100			
コラーゲン 0.5g	ベンゼン 50			シクロヘキサ ン
白金 5mg	$\text{H}_2$ 200	100	10	12

表 1

トリエチルテトラアミン 0.5g 存在下

金属粉末	蒸発温度(°C)	状態・形態 微粒子分散溶液	平均 粒子径( $\text{\AA}$ )
金 99.9% 100メッシュ	1100~1300	赤色溶液	60
金 金線 $\phi=0.2\text{mm}$	1300	赤色溶液	50
アルミニウム 99.99% 400メッシュ	750~900	焦げ茶色 分散溶液	30
銀 99.99% 200メッシュ	960~1000	黄赤色溶液	40
銅 99.99% 200メッシュ	1100	赤色溶液	50

特許出願人

財団法人 相模中央化学研究所

L1 ANSWER 1 OF 3 WPINDEX COPYRIGHT 2005 THE THOMSON CORP on STN  
AN 1992-019424 [03] WPINDEX  
DNN N1992-014605 DNC C1992-008397

TI Surface-coated superfine grain mfr. - by depositing superfine metal grains  
from vapour phase plasma polymerised film of organic monomers.

DC A32 M13 M22 P53

PA (NIOD) NOK CORP

CYC 1

PI JP 03267301 A 19911128 (199203) \*

<--

ADT JP 03267301 A JP 1990-65953 19900316

PRAI JP 1990-65953 19900316

IC B01J019-08; B22F001-02; B22F009-12

AB JP 03267301 A UPAB: 19931006

The surface of superfine grains as deposited from vapour phase are coated  
with a plasma-polymerised film of organic monomers.

The organic monomers include ethylene, acetylene, benzene, styrene,  
methane, ethane, cyclohexane, vinyl acetate, methyl acrylate,  
hexamethyldisiloxane, tetramethyldisiloxane, vinyltrimethylsilane, and  
chlorotrifluoroethylene, which are deposited at a thickness of 20  
Angstroms or more on the superfine grains.

USE/ADVANTAGE - Provides superfine grains of as-deposited metals,  
free from aggregation and stable against oxidn. and staining, and having  
controlled dia. of from several tens to several hundreds of angstroms.  
0/1

FS CPI GMPI

FA AB

MC CPI: A10-B; A10-D; A11-B05; A11-B05C; A12-B04; M22-H02

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-131603  
 (43)Date of publication of application : 15.05.2001

(51)Int.Cl.

B22F 1/02

(21)Application number : 11-312763

(71)Applicant : EBARA CORP

(22)Date of filing : 02.11.1999

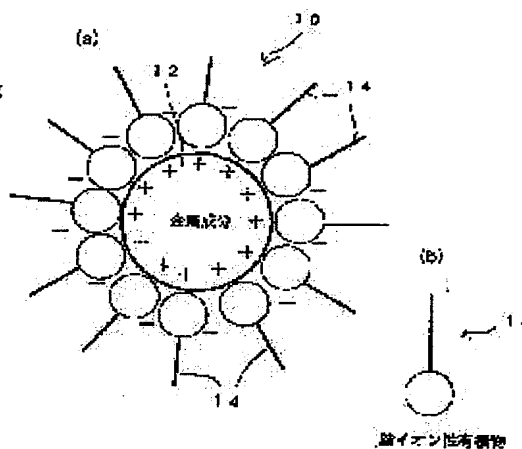
(72)Inventor : NAGASAWA HIROSHI  
 FUKUNAGA AKIRA

## (54) COMPOSITE METALLIC SUPERFINE GRAIN AND ITS MANUFACTURING METHOD

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composite metallic superfine grain uniform in diameter, excellent in dispersion stability and property stability as the grain and capable of being manufactured on an industrial scale and its manufacturing method.

SOLUTION: A positively charged cationic core metal 12 having 1-20 nm diameter is surrounded by an anionic organic material 14 to constitute the composite metallic superfine grain, and the grain is manufactured by heating a low-temperature decomposable low-molecular-weight organometallic salt, such as a metallic salt, e.g. a carbonate, a formate or an acetate, in a non-aqueous solvent in the presence of the anionic organic material above the decomposition temperature of the metallic salt and below the decomposition temperature of the anionic organic material.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-131603

(P 2 0 0 1 - 1 3 1 6 0 3 A)

(43) 公開日 平成13年5月15日(2001.5.15)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

B22F 1/02

識別記号

F I

B22F 1/02

テーマコード (参考)

B 4K018

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-312763

(22) 出願日 平成11年11月2日(1999.11.2)

(71) 出願人 000000239

株式会社荏原製作所

東京都大田区羽田旭町11番1号

(72) 発明者 長澤 浩

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社  
荏原製作所内

(72) 発明者 福永 明

東京都大田区羽田旭町11番1号 株式会社  
荏原製作所内

(74) 代理人 100091498

弁理士 渡邊 勇 (外1名)

Fターム(参考) 4K018 BA01 BA02 BA03 BA04 BA07

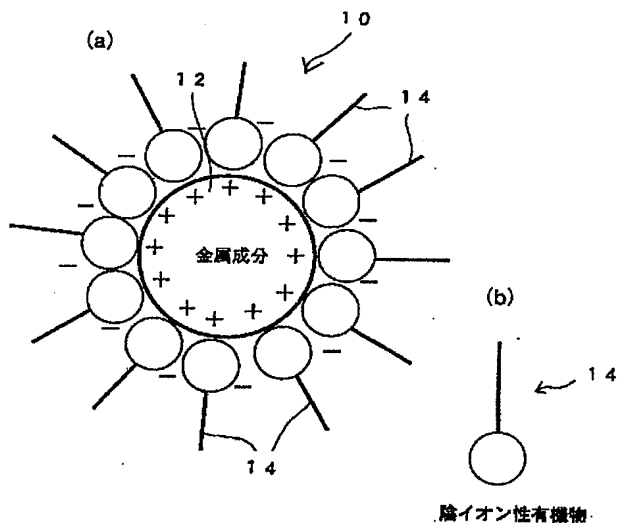
BA13 BB05 BC29 BC30

(54) 【発明の名称】 複合金属超微粒子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 粒子径がより均一で分散安定性及び粒子として性状安定性に優れ、工業規模で製造できるようにした複合金属超微粒子及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 正に帯電した直径1~20nmの陽イオン性コア金属12の周囲を陰イオン性有機物質14で取り巻いた構造を持つ複合金属超微粒子であって、非水系溶媒中でかつ陰イオン性有機物の存在下で、金属塩、例えば炭酸塩、蟻酸塩または酢酸塩などの低温分解性の低分子量有機金属塩を該金属塩の分解温度以上で且つ前記陰イオン性有機物質の分解温度以下で加熱されることで製造される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正に帯電した直径1~20nmのコア金属の周囲を、陰イオン物質で取り巻いた構造を持つ複合金属超微粒子。

【請求項2】 前記コア金属の金属成分は、Cu, Ag, Au, In, Si, Ti, Ge, Sn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, V, Cr及びBiの少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の複合金属超微粒子。

【請求項3】 前記陰イオン物質は、イオン性有機物であることを特徴とする請求項1または2記載の複合金属超微粒子。

【請求項4】 前記イオン性有機物は、炭素数5以上の脂肪酸、アルキルベンゼンスルホン酸またはアルキルスルホン酸であることを特徴とする請求項3記載の複合金属超微粒子。

【請求項5】 非水系溶媒中で且つイオン性有機物の存在下で、金属塩を該金属塩の分解還元温度以上で且つ前記イオン性有機物の分解温度以下で加熱することを特徴とする複合金属超微粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は複合金属超微粒子及びその製造方法に係り、特に分散安定性に優れ工業的規模で製造できるようにした複合金属超微粒子及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】粒子径が100nm以下の金属超微粒子の製造方法としては、金属を真空中、若干のガスの存在下で蒸発させることによって気相中から金属の超微粒子を凝結させて、超微細な金属微粒子を得るようにしたものが一般に知られている。しかしながら、このような物理的なプロセスを用いる方法では、粒径分布のばらつきが大きく、加熱処理しても粒界が残ってしまうために、均一な金属膜が得られないことと、金属超微粒子の生成量が少ないので、大量生産に向いておらず、また、金属を蒸発させるために電子ビーム、プラズマ、レーザー、誘導加熱等の装置が必要なのでコストが高くなってしま

【0003】また、このような金属超微粒子を用いる場合は、単独で空気中に取り出すと凝集してしまうため、界面活性剤などを用いて溶剤中に分散して用いなければならないが、保存性など分散安定性という面では不十分であった。

【0004】このため、金属有機化合物を用い、酸素を遮断した不活性ガス雰囲気下において、その金属有機化合物の分解開始温度以上かつ、完全分解温度未満の温度で加熱することで、当該金属有機化合物に由来する金属成分から主として構成されており、実質的にその中心部が金属成分からなり、その周りが有機化合物により取り

囲まれている金属超微粒子とその製造方法が提案されているが、特殊な雰囲気が必要とし、かつ分解温度が高く、特定の領域でしか利用できない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】金属超微粒子にあっては、粒子状態で裸のまま集合させると、粒子同士が容易にくっついて凝集やチェーン状化が起こる。このため、金属超微粒子を互いに離れた状態で安定化させるためには、金属微粒子の表面に何らかの保護皮膜を形成する必要がある。これまで、金属超微粒子は電氣的に中性であると考えられ、このため、前記保護皮膜として、非イオン性界面活性剤、若しくはゼラチンやポリビニルアルコール等の非イオン性物質が一般に使用されていた。

【0006】このことは、前記中心部が金属成分で、その周りが保護皮膜として機能する金属有機化合物により取り囲まれた金属超微粒子にあっても同様で、この中心部金属成分と金属有機化合物とは、ファンデルワールス力などの分子間親和力で結合していると考えられている。

【0007】しかしながら、金属超微粒子が、例えばより高い金属濃度においても粒子として安定であるためには、中心の金属部とその周りの保護皮膜とが比較的エネルギーの小さい分子間親和力ではなく、何らかの強力な結合力を持つことが望ましい。

【0008】発明者らは、ある種の金属塩を熱分解する過程において、陽イオン性を持った金属超微粒子が形成されることを見出した。従って、陽イオン性を持った金属超微粒子が形成される時点で好ましい保護皮膜を形成するアニオン性有機物等が存在すれば、金属超微粒子の表面にアニオン性有機物等が安定的にイオン結合して、安定した保護皮膜を形成された状態の複合金属超微粒子になる。

【0009】本発明は上記事情に鑑みて為されたもので、粒子径がより均一で分散安定性及び粒子として性状安定性に優れ、工業的規模で製造できるようにした複合金属超微粒子及びその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明は、正に帯電した直径1~20nmのコア金属の周囲を、多数の陰イオン物質で取り巻いた構造を持つ複合金属超微粒子である。

【0011】金属粒子の融点は粒径が小さくなると低下することが知られているが、その効果が現れはじめるのは20nm以下であり、10nm以下になるとその効果が顕著となる。従って、コア金属（金属超微粒子）の平均粒径は、1~20nmであるのが好ましく、1~10nmであるのが特に好ましい。また、コア金属と陰イオン物質とを強固にイオン結合させ、陰イオン物質にコア金属を保護する保護皮膜としての役割を果たさせること

で、溶媒中における分散安定性を向上させ、しかも粒子としての性状安定性を高めることができる。

【0012】請求項2に記載の発明は、前記コア金属の金属成分は、Cu, Ag, Au, In, Si, Ti, Ge, Sn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, V, Cr及びBiの少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の複合金属超微粒子である。

【0013】請求項3に記載の発明は、前記陰イオン物質は、イオン性有機物であることを特徴とする請求項1または2記載の複合金属超微粒子である。請求項4に記載の発明は、前記イオン性有機物は、炭素数5以上の脂肪酸、アルキルベンゼンスルホン酸またはアルキルスルホン酸であることを特徴とする請求項3記載の複合金属超微粒子である。

【0014】請求項5に記載の発明は、非水系溶媒中で且つイオン性有機物の存在下で、金属塩、より好ましくは炭酸塩、蟻酸塩または酢酸塩などの低温分解性の低分子有機金属塩を該金属塩の分解還元温度以上で且つ前記イオン性有機物の分解温度以下で加熱することを特徴とする複合金属超微粒子の製造方法である。このような複合金属超微粒子は、液相中での化学的なプロセスにおいて作製することができるので、大がかりな真空装置を用いることなく、簡単な装置を用いて通常の大気雰囲気下において大量生産が可能であり、コストが安価である。しかも、粒径が均一であるので一定温度で全ての粒子が融着することになる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。図1は、本発明の実施の形態の複合金属超微粒子の構造を模式的に示すもので、この複合金属超微粒子10は、実質的に金属成分からなる正に帯電したコア金属12と、このコア金属12の周囲を取り囲む陰イオン物質としてのイオン性有機物14とから構成されている。つまり、この複合金属超微粒子10は、有機アニオン性物質と、出発物質である金属塩、例えば炭酸塩、蟻酸塩または酢酸塩由来の金属成分から構成されており、その中心部がコア金属12からなり、その周りをイオン性有機物14が取り囲んでいる。

【0016】このイオン性有機物14は、コア金属12の保護皮膜としての役割を果たすもので、このように、コア金属12の周囲をイオン性有機物14で被覆することにより、溶媒中において凝集する傾向が小さく、分散安定性が優れた複合金属超微粒子10が構成される。しかも、イオン性有機物14とコア金属12とは、その一部又は全部がイオン結合により強固に結合した状態で存在しており、界面活性剤によりコーティングされることにより安定化された従来の金属超微粒子と異なり、粒子としての性状安定性が高いとともに、より高い金属濃度においても安定である。

【0017】この複合金属超微粒子10におけるコア金属12の比率は、通常は50~90重量%程度とすれば良いが、例えば配線溝の埋込み金属材料に用いる場合は、60~90重量%程度、特に70~90重量%とするのが好ましい。

【0018】前記複合金属超微粒子10のコア金属12の平均粒径は、通常1~20nm程度、好ましくは1~10nm程度である。金属粒子の融点は、粒径が小さくなると低下することが知られているが、その効果が現れはじめるのは20nm以下であり、10nm以下になるとその効果が顕著となる。従って、このように構成することにより、金属の本来の融点以下で複合金属超微粒子10のコア金属12を溶融させることが可能となる。例えば、銀にあっては、その融点が1233K(960℃)であるが、5nmの粒子径の銀超微粒子であっては、約220℃で銀が溶融する。

【0019】これにより、例えば、コア金属12として、5nmの粒径の銀超微粒子を使用し、この周囲をイオン性有機物14で取り囲んで構成した複合金属超微粒子にあっては、このイオン性有機物14の分解温度が220℃以下であれば220℃に、それ以上であればイオン性有機物14の分解温度に加熱することにより、互いに溶融した銀のみからなる皮膜を形成することができる。

【0020】前記複合金属超微粒子10は、例えば非水系溶媒中で且つイオン性有機物の存在下で金属塩、例えば炭酸塩、蟻酸塩または酢酸塩をその分解還元温度以上で且つイオン性有機物の分解温度以下で加熱することによって製造することができる。

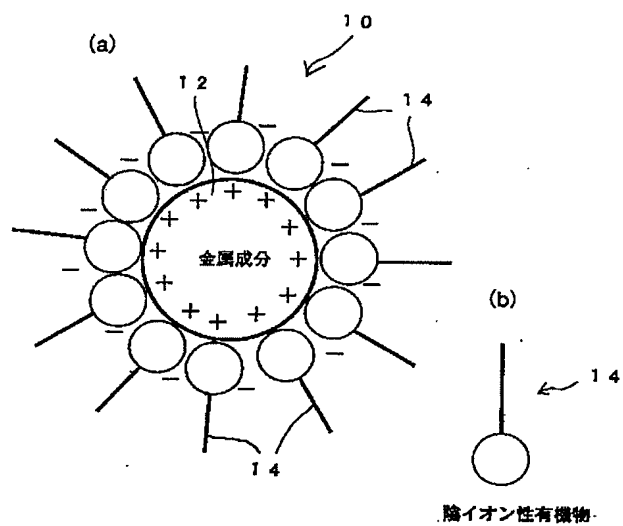
【0021】前記コア金属12の金属成分としては、Cu, Ag, Au, In, Si, Ti, Ge, Sn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, V, Cr及びBiの少なくとも1種が用いられ、イオン性有機物としては、炭素数5以上の脂肪酸、アルキルベンゼンスルホン酸またはアルキルスルホン酸が用いられる。

【0022】加熱温度は、金属塩、例えば炭酸塩、蟻酸塩または酢酸塩の分解還元温度以上でかつイオン性有機物の分解温度以下である。例えば酢酸銀の場合、その分解開始温度が200℃であるので、200℃以上且つ上記のイオン性有機物が分解しない温度に保持すればよい。この場合、イオン性有機物が分解しにくいようにするために、加熱雰囲気は、不活性ガス雰囲気であることが好ましいが、非水系溶剤の選択により、大気下においても加熱可能である。

【0023】加熱が終了した後、公知の精製法により精製を行う。精製法は例えば遠心分離、膜精製、溶媒抽出等により行えば良い。

【0024】このように作製された複合金属超微粒子10を、例えばシクロヘキサン等の適当な有機溶媒中に分

【図1】



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09782

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B22F1/00, 1/02, 9/20, 9/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B22F1/00, 1/02, 9/20, 9/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 3-267301 A (NOK Kabushiki Kaisha), 28 November, 1991 (28.11.91), Claims; page 1, lower right column, line 18 to page 2, upper left column, line 2; page 2, lower left column, line 17 to lower right column, line 14 (Family: none)	1-5 6-12
X Y A	JP 2001-131603 A (Ebara Corp.), 15 May, 2001 (15.05.01), Claims; Par. Nos. [0008], [0017], [0022] (Family: none)	1-5 6-8, 12 9-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* "A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"I"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search  
30 October, 2003 (30.10.03)

Date of mailing of the international search report  
18 November, 2003 (18.11.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09782

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 51-140860 A (Sagami Chemical Research Center), 04 December, 1976 (04.12.76), Claims; page 2, lower left column, lines 10 to 15; page 3, upper right column, lines 3 to 11 (Family: none)	6-8
Y	JP 51-122655 A (Sagami Chemical Research Center), 26 October, 1976 (26.10.76), Claims; page 2, lower right column, lines 12 to 15; page 3, upper right column, line 18 to lower left column, line 7; page 3, lower left column, lines 13 to 15 (Family: none)	12

# Exhibit B

UTILITY/DESIGN PATENT  
(document recordation / IDS)

Date: 4/18/05

Rec'd in the USPTO on the date stamped hereon via Certificate of Mail:

Docket #: 348118-001 APC Applicant: NAKAMOTO et al

Title: METAL NANOPARTICLES AND METHODS...

App No.: 10/532,941 Filed: 1/31/05

Ext: Art Unit: 300

Class/Sub-Class: Re-Exam No.: 00106

VERIFIED BY: Asst. KINOSHITA Atty: [Signature]

☒ Transmittal Letter

☒ Information Disclosure Statement in 1 pgs

☒ Form PTO-449 in 4 pgs

☒ \$180 Check for IDS PTO/SB/OS Equivalent

☐ Recordation Form Cover Sheet

☐ Assignment in 1 pgs

☐ for Recordation in 0 pgs

☐ Return Prepaid Postcard

003 Rec'd PCT/PTO 20 APR 2005

(7/14/03)